Zur Salpeterverwendung bei der Lakepökelung

Helga Lehmann

1962

Aus dem Institut für Nahrungsmittelkunde
der Tierärztlichen Fakultät der Universität München
Vorstand: Prof. Dr. L. Kotter

ZUR SALPETERVERWENDUNG BEI DER LAKEPÖKELUNG

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der veterinärmedizinischen Doktorwürde
der Tierärztlichen Fakultät der
Ludwig-Maximilians-Universität München

von

Helga Lehmann

aus

München

München 1963

Gedruckt mit Genehmigung der Tierärztlichen Fakultät
der Universität München

Dekan: Professor Dr. K. Ullrich

Referent: Professor Dr. L. Kotter

Tag der Promotion: 27. Juli 1962

UNI-Druck, München 13, Amalienstraße 85

Meiner Mutter

gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Einleitung	1
B. Literatur	2
I. Pökelflora	2
II. Pökelstoffe	5
1. Salpeter	5
2. Nitrit	7
III. Faktoren, von denen das Eindringen von Salzen in Fleisch abhängt	8
IV. Umrötung	9
1. Myoglobin und seine Verbindungen	9
2. Die Farbe umgeröteter Fleischwaren	10
C. Eigene Untersuchungen	12
I. Allgemeines zur Methodik	12
II. Untersuchungen zur Ermittlung geeigneter Salpeterkonzentrationen	12
1. Einfluß der Salpeterkonzentration von Laken auf Pökeleffekte bei Rindfleisch	12
2. Einfluß der Salpeterkonzentration von Laken mit verringertem Kochsalzgehalt auf Pökeleffekte bei Rindfleisch	17
3. Pökeleffekte bei unterschiedlichen Salpeterausgangskonzentrationen und unterschiedlichem Lake-Fleisch-Verhältnis	22
4. Pökeleffekte bei der Pökelung von unterschiedlich gelagertem Fleisch in Laken, die z. T. mit gebrauchtem Pökel beimpft worden waren	24
5. Schinkenpökelung in Salpeterlaken	29

Seite

III. Untersuchungen zum Pökelstoffverbrauch 30

D. Diskussion 37

E. Zusammenfassung 41

F. Literaturverzeichnis 42

Lebenslauf 51

A. EINLEITUNG

Die Pökelung dient seit langem zur Haltbarmachung, Umrötung und Aromatisierung von Fleisch. Neben Kochsalz werden dazu Pökelstoffe und eventuell auch Pökelhilfsstoffe verwendet. Zur Erzielung der erwünschten Pökeleffekte muß der Pökelstoff in aktiver Form, d. h. als Nitrit vorliegen, sei es, daß Nitrit als solches zugesetzt wird, oder daß es nach mikrobieller Reduktion von Nitrat beim Pökelvorgang entsteht. Da Nitrit auch schon in geringen Mengen toxisch wirken kann, ist seine Verwendung durch das Nitritgesetz (69) in besonderer Weise geregelt. Danach ist für die Gewinnung, Herstellung und Zubereitung von Lebensmitteln ein Nitritpökelsalz zulässig, das 0,5 - 0,6 % salpetrigsaures Natrium enthält; die gleichzeitige Verwendung von Salpeter neben Nitritpökelsalz ist nur bei Fleisch in großen Stücken erlaubt.

Salpeter war lange Zeit freizügig anwendbar. Da aber Salpeter mikrobiell zu Nitrit abgebaut wird und somit auch über die reine Salpeterpökelung unter bestimmten Bedingungen beträchtliche Mengen an Nitrit gebildet werden können, wurde mit der Neuordnung des Lebensmittelrechts auch die Salpeteranwendung eingeschränkt. Nach § 1 (1) Nr. 2 der Fleisch-VO vom 19. Dezember 1959 (BGBl. I S. 726) sind nur noch 0,05 % Salpeter, bezogen auf die verwendete Fleisch- und Fettmenge, zugelassen. Für die Trockenpökelung und für die Herstellung sonstiger Fleischwaren ist diese Bestimmung eindeutig und die Dosierung ausreichend, da Salpeter auf Fleisch und Fett bezogen unmittelbarer zugesetzt werden kann. Anders bei der Lakepökelung: Hier wird der Salpeter zuerst in der Lake gelöst und diffundiert dann, z. T. auch schon nach Reduktion zu Nitrit ins Fleisch.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte festgestellt werden, welche Ausgangskonzentration in der Lake vorliegen muß, damit bei der Salpeterlakepökelung einerseits ausreichend Pökelstoff in das Fleisch eindringen kann und andererseits die zulässige Grenze nicht überschritten wird.

B. LITERATUR

Das Wesen der Pökelung definierte Koller (45) wie folgt: "Pökeln ist ein Verfahren, durch kunstgerechte Anwendung von Kochsalz und in der Regel auch von Salzen der salpetrigen oder der Salpetersäure, manchmal auch anderer Stoffe wie Zucker, ein mehr oder minder haltbares Fleischprodukt zu erzeugen, welches sich durch Gefüge, angenehmen Geruch und Geschmack und eine der natürlichen Fleischfarbe zwar ähnliche, aber kochbeständige und hitzefeste Farbe charakteristisch von frischem Fleisch und anderen Fleischprodukten unterscheidet."

Die Pökelung soll in Europa im 14. Jahrhundert von einem flandrischen Fischer namens Beukels oder Bökel eingeführt worden sein. In Ägypten wurde Kochsalz schon in vorchristlicher Zeit als Speisewürze und Konservierungsmittel gebraucht. Als letzteres spielte es besonders im Totenkult eine Rolle. Auch im antiken Griechenland war die Verwendung von Kochsalz seit langem bekannt, und von da übernahmen es die Römer zum Würzen und Haltbarmachen von Lebensmitteln. Koller (45) hat die "Kulturgeschichte" des Kochsalzes eingehend dargelegt.

Gepökelt wird nach verschiedenen Verfahren. Zu unterscheiden ist zwischen Trockenpökelung und Naßpökelung. Bei der Trockenpökelung werden die Fleischstücke mit Pökelsalz eingerieben, geschichtet und lagern danach in dem austretenden Fleischsaft. Zur Naßpökelung wird das Pökelgut in Lake eingelegt oder die Pökellake wird dem Fleisch eingespritzt.

Die Lakepökelung ist von den Wechselwirkungen verschiedener Faktoren abhängig; Pökelflora, Pökelstoff, Kochsalz, Temperatur, Beschaffenheit des Pökelgutes und Lake-Fleisch-Verhältnis stehen dabei im Vordergrund.

I. Pökelflora

Bei allen Arten der Pökelung treten Keime mit unterschiedlicher Bedeutung auf. Sie gelangen während Schlachtung und Bearbeitung auf oder sogar in das Fleisch. Die Laken enthalten schon vor der Zugabe des Fleisches Keime, was teils auf das Salz, teils auf keimhaltige Geräte zurückzuführen ist. So können im Salz sogar proteolytisch wirkende Keime enthalten sein (45). Sulzbacher (59) nimmt auf Grund der Salztoleranz

von aus Laken isolierten Keimen an, daß die Bakterien der Pökellaken eher aus der Umgebung stammen als von den Tierkörpern.

Die in Pökellaken vorhandenen Keimarten und -gattungen sind sehr vielfältig. Leistner (47) isolierte aus 225 Spritz- oder Aufgußlaken die verschiedensten Keime. Laken, in denen sich das Fleisch erst kurze Zeit befand, enthielten im allgemeinen Micrococcaceae oder Achromobacteriaceae. Spirillaceae (Vibrio und Spirillum) waren in schon länger benutzten, "gereiften" Laken mit guten Pökeleigenschaften, allerdings geringerer Stabilität zu finden. Lange gebrauchte Stammlaken erwiesen sich als stabiler, hatten aber geringere Pökeleigenschaften und enthielten meistens Lactobacteriaceae. Horowitz-Wlassowa (36) differenzierte nützliche und schädliche Keime bei der Salpeterpökelung: Salzresistente, denitrifizierende Bakterien sind unerläßlich, ebenso sind die Erreger der "ketonalkoholischen" Gärung von Nutzen, da sie Nitrit vor Oxydation schützen; als Schädlinge sind fettspaltende Bakterien anzusehen, die den "Schleim" erzeugen, der bei der Aufbewahrung des Pökelfleisches entsteht. Die bakteriologische Untersuchung der alten Lake einer "Pökelfabrik" ergab eine meist aus denitrifizierenden Kokken bestehende Bakterienflora. Allerdings ließ die Nitratreduktion der Kokken bei hoher Kochsalzkonzentration nach, wurde bei 18 % spärlich, und in 22 %-igem Kochsalzmedium starben die Kokken ab, so daß sie nicht allein für die Salpeterreduktion in Betracht kommen.

Horowitz-Wlassowa hielt deshalb den "Bacillus halobicus", einen echt halophilen, denitrifizierenden Keim als für die Pökelung ausschlaggebend. Nach Grau (21) sind für den Abbau des Salpeters zu Nitrit Keime wie Achromobacter denitricum, Micrococcus epidermidis und M. nitrificans verantwortlich; dazu sei allerdings ein bestimmter p_H-Bereich und ein für die bakterielle Reduktion optimales Redoxpotential erforderlich. Das Redoxpotential läßt nach Leistner und Mirna (48, 49) genauere Rückschlüsse auf die Pökeleigenschaft einer Aufgußlake zu als der p_H-Wert. Sobald sich die Keime ausreichend vermehrt, durch Respirationsaktivität die Sauerstoffspannung erniedrigt und reduzierende Substanzen gebildet haben, kommt es zu einer Herabsetzung des Redoxpotentials. Durch die Reduktion von Nitrat und Nitrit erfolgt Anstieg, womit eine gewisse Stabilität des Redoxpotentials in Pökellaken gewährleistet ist.

Hornsey und Mallows (33, 34, 35) untersuchten Rindfleischpökellaken. Es waren hauptsächlich zwei Laketypen zu erkennen: Bei Typ A

entwickelt sich eine Flora gramnegativer Keime, welche Nitratreduktion, aber auch Oxydation von Laktat bedingt. Wachsen diese Keime bis über 10^8/ml, so nimmt das Redoxpotential ab und Nitrit wird zu Stickstoff reduziert. Gleichzeitig steigt der p_H-Wert an, da beim Nitratabbau über Nitrit bis zu Stickstoff relativ hohe Mengen an freiem Alkali produziert werden. Im Laketyp B wurde ein grampositiver Micrococcus gefunden. Dieser Mikroorganismus scheint gegen Typ A bakterizid zu wirken. Es wird wenig oder kein Nitrit gebildet, das Redoxpotential bleibt hoch, der p_H-Wert niedrig. Ein weiterer Laketyp enthielt vorwiegend grampositive Mischflora mit proteolytischen Eigenschaften.

Deibel und Niven (15, 16) isolierten aus der Bakterienflora von Schinkenpökellaken und von der Oberfläche gepökelter, unbehandelter Schinken überwiegend Milchsäurebakterien. Es handelte sich um je eine Gruppe beweglicher und eine Gruppe polysaccaridbildender Laktobazillen. Diese Laktobazillen erwiesen sich für die Schinkenpökellaken als unbedeutend; sie sind lediglich Ausdruck einer gewöhnlichen Verunreinigung und haben auch keinen negativen Einfluß.

Französische Forscher fanden in Fleischpökellaken halophile, nitratreduzierende Vibrionen (27).

In Analogie zur Herstellung milchwirtschaftlicher Produkte war es auch für die Pökelung naheliegend, Bakterienkulturen zu verwenden, die Pökelablauf und Aromatisierung günstig beeinflussen, so daß der gesamte Prozeß gesteuert werden kann. Derartige Versuche sind unternommen worden. So ließ Kurk (46) 1921 ein entsprechendes Verfahren mit einem nitratreduzierendem Mikrokokkenstamm patentieren; in Frankreich werden Mikrokokkenkulturen für die Pökelung im Handel angeboten.

In der Praxis setzt man frischer Lake häufig ältere, gebrauchte Lake oder ein Stück bereits gepökeltes Fleisch oder keimreiches Fleisch, z. B. Schweinskopf, als "Pökelstarter" zu, wodurch die Pökelung beschleunigt werden soll. Es besteht allerdings die Gefahr, daß dabei unerwünschte Keime eingeimpft werden.

Auch für die Steuerung der Rohwurstreifung werden schon seit Jahren Bakterienkulturen empfohlen (53).

II. Pökelstoffe

1. Salpeter

Seit wann Salpeter bei der Pökelung verwendet wird, ist nicht bekannt. Nach den von Koller (45) gesammelten Quellen, dürfte die Pökelung mit Salpeter einige Jahrhunderte alt sein. Es ist anzunehmen, daß Salpeter anfangs unbeabsichtigt in Form von nitrathaltigem Kochsalz oder wegen seines kochsalzähnlichen Aussehens in reiner Form als vermeintliches Kochsalz zur Anwendung kam.

Salpeter findet als Kalium- oder Natriumnitrat in der Fleischwirtschaft Anwendung, da er in rohem Fleisch nach mikrobieller Reduktion zu Nitrit Umrötung und Umaromatisierung bewirkt. Koller (45) weist außerdem auf direkt und indirekt konservierende Eigenschaften des Salpeters hin.

Die Salpeterreduktion erfolgt überwiegend durch mikrobielle Nitratreduktasen. Horowitz-Wlassowa (36) stellte fest, daß mit Salpeter unter Ausschluß von Keimen gepökeltes Fleisch monatelang grau bleibt. Nach Stephenson und Stickland (57) dürfte die Fähigkeit der Keime, Nitrat zu reduzieren, insbesondere Reduktasen und Hydrogenasen zuzuschreiben sein.

Schormüller und Schilling (55) halten die Anwesenheit einer Metallkomponente in der Nitratreduktase und die Sulfhydrilnatur dieses Fermentes für erwiesen. Ein lyophilisiertes, aus Bakterien hergestelltes Fermentpräparat war auch nach mehreren Monaten noch aktiv.

Daß neben Keimen auch tierisches Gewebe nitratreduzierend wirkt, zeigten Bernheim und Dixon (4). Während bakterienfreie Muskeln von Rind, Schwein, Schaf, Hund und Kaninchen keine Nitratreduktase aufwiesen, vermochten Ratten- und Meerschweinchenmuskulatur sowie die Lebern aller genannten Tiere Nitrat zu reduzieren. Fischbach (19) zeigte in Pökelversuchen, daß auch Rind- und Schweinefleisch unter sterilen Bedingungen umröteten. Dabei fand er, daß der Reduktasegehalt des Fleisches von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist. Je frischer das Fleisch ist, umso größer ist der Gehalt an Reduktasen, bei fallendem p_H-Wert wird auch die Nitratreduktion schwächer. In letzter Zeit haben auch Walters und Taylor (65) im Schweinemuskel geringe Nitratreduktaseaktivität festgestellt. Stolić (58) konnte in Schweinefleisch und Muskelsaft keine nitratreduzierenden Fermente finden.

Zur p_H-Abhängigkeit der bakteriellen Nitratreduktion stellte Tarr (60) fest, daß die Nitritbildung durch Keime in Fleischbrühe stark unterdrückt war, wenn

der p_H-Wert bei 6 gehalten wurde; das Medium enthielt dann bald keine lebensfähigen Bakterien mehr. In anderen Fällen, wenn der p_H-Wert durch Alkalizugabe gehoben wurde, erfolgte weiterhin Nitritbildung, und die Kulturen blieben über 3 Monate am Leben.

Als Temperaturoptimum für den Pökelvorgang werden von Rievel (50) 6 - 8 °C angegeben. Bei Unterschreitung dieser Temperatur sind die bakteriellen Vorgänge und damit die Pökelung verzögert; bei ansteigender Temperatur besteht die Gefahr zu starken Keimwachstums, womit eine bakterielle Zersetzung der Lake verbunden sein kann. Klein (43) weißt mit Nachdruck darauf hin, daß Pökelräume auch im Sommer nicht mehr als 7 - 9 °C haben sollen.

Beim Abbau der Pökelstoffe ist auch der Kochsalzgehalt der Lake von Bedeutung. Eddy und Kitchell (18) haben beobachtet, daß Nitrat in Bacon-Laken bei 25 % Kochsalz und 10 °C oder 20 % Kochsalz und 5 °C nahezu stöchiometrisch in Nitrit umgesetzt wird. Erhöhung der Temperatur oder Senkung des Kochsalzgehaltes führe zu Nitritakkumulationen und -verlusten.

Als noch keine rechtliche Beschränkung für die Salpeteranwendung bei der Fleischverarbeitung bestand, richteten sich die Zusätze nach Überlieferung und Erfahrung. Meist wurden Empfehlungen für die Salpeterdosierung in Prozent der verwendeten Salzmenge gegeben. Klein (43) empfahl für das Naßpökeln 1 % Salpeter enthaltendes Kochsalz. Nach Koller (45) wurde Salpeter zu 0,4 bis 3 % im Kochsalz oder zu 0,1 bis 1 % in der Lake angewendet, wobei er die unterste wirksame Grenze bei der Lakepökelung mit 0,2 % angab. Nach Jones (38) müssen Nitrate in etwa 5- bis 15-facher Menge der günstigstenfalls daraus entstehenden Stickoxydmenge verwendet werden.

In Frankreich darf Pökelsalz höchstens 10 % Salpeter enthalten, und in Holland darf der Salpetergehalt in fertigen Fleischwaren nicht höher als 0,2 % sein (45).

2. Nitrit

Nach dem Nitritgesetz vom 19. Juni 1934 (RGBl. I S. 513) darf in Deutschland Nitrit auf dem Lebensmittelsektor nur in Form von Nitritpökelsalz, einer in bestimmten Betrieben hergestellten Salzmischung angewandt werden. Nitritpökelsalz enthält 0,5 - 0,6 % Nitrit. Diese Beschränkung war erforderlich, da Nitrit in größeren Mengen toxisch wirken würde. Wenn Nitrit trotz der Bedenklichkeit in beschränkter Form zugelassen wurde, so deshalb (45), weil die Umrötung des Fleisches rasch erfolgt und zwar mit einer Zeitersparnis von 10 - 60 Prozent, und weil bei sachgemäßer Anwendung im Fertigprodukt nicht mehr, manchmal sogar weniger Nitrit enthalten ist, als bei der unbegrenzten Salpeterpökelung, die damals möglich war. Schließlich ist die Pökelung nicht von der Anwesenheit denitrifizierender Bakterien abhängig.

Die bakteriostatische Wirkung von Nitrit ist wiederholt festgestellt worden. So konnten Castellani und Niven (13) bei lebensmittelvergiftenden Staphylokokken und verwandten Mikroorganismen Hemmungen im Wachstum beobachten. Diese Wirkung kann durch verschiedene Faktoren beeinflußt werden. Dazu gehört die Wasserstoffionenkonzentration, da nämlich nur der undissoziierte Anteil an salpetriger Säure antimikrobiell wirkt (37). Eddy (18) stellt mit anderen Autoren übereinstimmend fest, daß Nitrit bei einem p_H-Wert von 5,6 - 5,8 maximal keimhemmend wirkt. Henry, Joubert und Goret (27) meinen, daß das Redoxpotential für die keimwidrige Eigenschaft des Nitrits ebenso wichtig sei wie der p_H-Wert; sie stellten nämlich fest, daß bei p_H 7,8 eine gleiche antibakterielle Wirkung wie bei p_H 5,6 - 5,8 erhalten werden kann, wenn zur Erniedrigung des Redoxpotentials Ascorbat zugegeben wird.

Ein Teil der Keimhemmung wird auch dem bei der mikrobiellen Nitratreduktion entstehenden Hydroxylamin zugeschrieben. Blom (5) fand Hydroxylamin in wechselnder Menge in etwa 35 Kulturen, die Nitrat reduzierten. Lindsey und Rhines (51) konnten nur unmittelbar nach dem Verschwinden des Nitrits Hydroxylamin nachweisen. Hydroxylamin verzögert das Bakterienwachstum in saurem Medium stärker als in neutralem oder alkalischem, jedoch ist der p_H-Wert nicht von so entscheidender Bedeutung wie beim antibakteriellen Einfluß des Nitrits. Die Wirkung von Nitrat gegen Clostridien beim Pökelprozeß erklärt Tarr (60) mit dem durch mikrobielle Nitratreduktion gebildeten Hydroxylamin, das die Katalase inaktivieren soll. Dadurch komme es zur Akkumulierung von Wasserstoffsuperoxyd, das schon in geringen Konzentrationen für Clostridien

toxisch ist. Lörincz (52) stellte heraus, daß sich die bakterienhemmende Wirkung von Nitrit und Nitrat besonders gegen die Erreger anaerober Fäulnis richte.

III. Faktoren, von denen das Eindringen von Salzen in Fleisch abhängt

Zur Erreichung der Pökeleffekte müssen sich Kochsalz und Pökelstoffe im Pökelgut verteilen. Die Diffusion - sie wurde an Kochsalz eingehend studiert, ähnliche Untersuchungen mit Nitrat und Nitrit fehlen - ist abhängig von Temperatur, Pökeldauer, Salzkonzentration, Lake-Fleisch-Verhältnis und Beschaffenheit des Fleisches, insbesondere von dessen Feuchtigkeitsgehalt.

Die Salzaufnahme durch Muskelgewebe beruht vor allem auf Osmose, d. i. die einseitige Diffusion durch semipermeable Membranen, und ist von der Mikrostruktur des Fleisches, vom Ablauf biochemischer, postmortaler Prozesse und von makromolekular-chemischen Vorgängen am Muskeleiweiß abhängig, was insbesondere von Callow (8, 11, 12) herausgestellt wurde. So entquellen nach dem Tode die zunächst prall mit Flüssigkeit gefüllten Muskelfibrillen bei beginnender Milchsäureproduktion und geben Flüssigkeit in die interfibrillären Räume ab. Das Muskelgewebe erhält damit eine "offene" Struktur, wobei Salze schneller eindringen können. Mit dem Eindringen des Salzes soll sich ein Protein-Salz-Komplex bilden, der einen höheren osmotischen Druck aufweisen soll als die Salzlösung selbst, so daß nach anfänglicher Entquellung Flüssigkeit ins Fleisch diffundiert und erneut Quellung erfolgt. Daneben gehen Muskelproteine in Lösung. Bei Kochsalzkonzentrationen von 9 % erreicht die Löslichkeit des Muskeleiweißes ihr Maximum, fällt dann aber mit zunehmender Konzentration ab. In 6 - 9 %iger Kochsalzlösung ist die Hälfte des Proteins löslich; bei 30 % nur 1/4 (7, 9).

Die Diffusionsgeschwindigkeit des Kochsalzes in das Fleisch ist, wie bereits erwähnt, auch von der Konzentration der Salzlake abhängig; je höher die Konzentration um so schneller erfolgt die Diffusion. Allerdings kommt es bei sehr starken Salzlösungen und bei der Trockenpökelung zur Präzipitation löslicher Eiweißkörper, wodurch die Diffusion der Salze dann sogar verlangsamt wird (10).

Die Feststellungen von Callow über Salzaufnahme, Quellung und Wasseraufnahme von Pökelfleisch sind nach ten Cate (14) nur für feste Lake-

Fleisch-Verhältnisse, für einheitliche p_H-Werte sowie für weitgehend fett- und bindegewebsfreies Fleisch beachtlich. Die Salzaufnahme werde durch das p_H nicht beeinflußt; der p_H-Wert der Lake habe auch keinen Einfluß auf den des Pökelfleisches. Dagegen senke Kochsalz den p_H-Wert des Fleisches, wodurch die Wasserbindung reduziert werde.

Das Aufnahmevermögen des Fleisches für Salze wird auch durch den "nichtlösenden Raum" (67, 68) bestimmt. Der nichtlösende Raum gibt an, wie groß der Anteil eines Eiweißsystems ist, der für Aufnahme von Kristalloid nicht in Frage kommt. Seine Größe ergibt sich aus Trockensubstanz und Volumen der Hydrathüllen. Eine Folge des nichtlösenden Raumes sehen Körmendy und Gantner (44) darin, daß das Pökeln bei engem-Lake-Fleisch-Verhältnis, etwa 1 : 1, nie zu einem Diffusionsausgleich führen kann. Das Verhältnis der Salzkonzentration im Fleisch zu der in der Lake habe nach ihren Versuchen etwa 0,74 betragen, so daß der lösende "Nutzraum" des verwendeten Rindfleisches mit etwa 74 % anzusetzen sei. Die Wirkung des Donnanschen Gleichgewichts könne bei den hohen Salzkonzentrationen vernachlässigt werden.

IV. Umrötung

1. Allgemeines über Myoglobin und Verbindungen des Myoglobins

Die Farbe des frischen Fleisches wird größtenteils durch den Muskelfarbstoff Myoglobin und zu einem geringen Teil auch durch Hämoglobin bedingt. Wie der Blutfarbstoff besitzt auch Myoglobin starkes Gasbindungsvermögen, das nach dem Tode erhalten bleibt. Nachdem schon früher aufgrund serologischer (26) und spektralanalytischer (40, 54) Unterschiede behauptet wurde, daß der Muskelfarbstoff mit dem Blutfarbstoff nicht identisch ist, konnte dann Theorell (62) im Jahre 1932 diese Annahme durch Darstellung des Myoglobins in kristalliner Form beweisen. Theorell stellte fest, daß Sedimentierungskonstante, p_H- Stabilität, isoelektrischer Punkt und Lichtabsorptionsvermögen sich beim Myoglobin anders verhalten als beim Hämoglobin (63). Hill (28) fand, daß "muscle haemoglobin" eine stärkere Affinität zum Sauerstoff hat als der Blutfarbstoff. Verantwortlich dafür sei der Proteinanteil; Myoglobin könne deshalb der intermediäre Träger des molekularen Sauerstoffs vom Blut zum Fermentsystem der Zellen sein. Das Molekulargewicht des Myoglobins sei nur halb so groß wie das des Hämoglobins. Kiese und Kaeske (41) konnten die Befunde von Theorell bei Untersuchungen über die Absorptionsspektren des Muskelfarbstoffes im wesentlichen

bestätigen. Außerdem stellten sie fest, daß die Bindung des Sauerstoffs an Muskelfarbstoff 12 - 14 mal schneller erfolgt als an Hämoglobin. Dabei ist zwischen Anlagerung des Sauerstoffs an das Eisenatom ohne Wertigkeitsänderung und einer echten Oxydation zu unterscheiden. Die hellroten Fleischoberflächen enthalten im wesentlichen Oxymyoglobin, während im Inneren von Fleischstücken das Myoglobin farbbestimmend ist (Watts (66)). In diesen beiden Formen ist Eisen zweiwertig; die oxydierte Stufe (Eisen dreiwertig) stellt das unerwünschte braune Metmyoglobin dar.

Die "Pigmente" des Rindermuskels bestehen, wie Shenk, Hall und King (56) feststellten, zu 89,5 % - 96,7 % aus Myoglobin und nur zu 3,3 - 10,5 % aus Hämoglobin. In 100 g frischer Muskulatur wurden 332 - 454 mg Myoglobin festgestellt. Die höheren Werte waren bei Weidehaltung, die niedrigeren bei Trockenfütterung zu finden. Broumand und Mitarbeiter (6) fanden die Myoglobingehalte in Rind-, Hammel-, Schweine- und Kalbfleisch im Verhältnis 7 : 4 : 2 : 1.

2. Die Farbe umgeröteter Fleischwaren

Von Haldane (23) wurde 1901 festgestellt, daß die Farbe gepökelten Fleisches überwiegend durch eine Verbindung des Muskelfarbstoffes mit Stickoxyd bedingt wird, was von Hoagland (29, 30) bestätigt wurde. Bechthold (3) unterscheidet sogar zwei Pökelfarbstoffe: das Kochpökelrot, die Farbe des gekochten, gepökelten Fleisches und die Farbe des rohen, gepökelten Fleisches; letzteres ist vom rohen, nicht gepökelten Fleisch scharf zu trennen und unterscheidet sich grobsinnlich durch einen violettbläulichen Ton. Koller (45) spricht von "Salpeterrot" und "Nitritrot", da die durch Salpeter erzeugte Farbe dunkler sei als die durch Nitrit bewirkte.

Als eigentlich rötenden Stoff sah schon Kisskalt (42) das Nitrit an. In seinen Versuchen rötete Fleisch um, wenn es in nitrithaltigem, sauer reagierendem Wasser gekocht wurde, und Salpeter hatte nur dann diese Wirkung, wenn das Nitrat mehrere Tage mit Fleisch in Berührung kam. Nach potentiometrischen Untersuchungen von Barnard (2) verbindet sich Nitrit mit der prosthetischen Gruppen des Methämoglobins und vermindert dessen Oxydationsfähigkeit. Mit den Eisen-II-Verbindungen erfolge aber keine Reaktion. Die Art der Verbindung des Nitrits mit dem Proteinanteil der Hämoglobinderivate konnte er nicht aufklären, jedenfalls werde das Globin denaturiert.

Im allgemeinen wird heute die Ansicht vertreten, daß nicht Nitrit, sondern Stickoxyd mit Blut- und Muskelfarbstoff Verbindungen eingeht. Anson und Mirsky (1) fanden, daß bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und Oxyhaemoglobin zuerst Methaemoglobin gebildet wird. Methaemoglobin reagiere dann mit Stickoxyd und bilde Nitrosohaemoglobin, das Nitrosomethaemoglobin genannt werden solle, da das Methaemoglobin Stickoxyd binde. Die Wasserstoffionenkonzentration beeinflusse nicht nur das Spektrum des Methaemoglobins, sondern auch seine Affinität zu Stickoxyd. Keilin und Hartree (39) stellten fest, das Stickoxyd sowohl mit der Fe-II- als auch mit der Fe-III-Verbindung des Blutfarbstoffes reagiert; dabei werde mit Hämoglobin eine stabilere, mit Methaemoglobin eine leicht reversible Verbindung gebildet. Aber auch Nitrosohämoglobin sei leicht oxydierbar. Nach Untersuchungen von Urbain und Jensen (64) wird die Oxydation, die schon durch atmosphärischen Sauerstoff erfolgen kann, durch p_H-Erhöhung verzögert und durch Temperaturanstieg gefördert; der Oxydation gehe eine Dissoziation des Nitrosohämoglobin voraus.

Nachdem bekannt geworden war, daß sich Muskelfarbstoff und Blutfarbstoff unterscheiden, wurden auch Arbeiten über die NO-Verbindungen des Muskelfarbstoffes, Nitrosomyoglobin und Nitrosomyochromogen, durchgeführt. Jensen (37) stellte das Lichtabsorptionsspektrum von Nitrosomyoglobin fest. Die Maxima des denaturierten Nitrosomyoglobins in gekochten Pökelwaren liegen bei 476, 535 und 563 $m\mu$ (31), die des Nitrosomyoglobins in rohen Pökelwaren bei 544 und 575 $m\mu$ (20). Nach einer Zusammenstellung von Hamm (24, 25) über die chemische Veränderungen des Myoblobins bei der Pökelung ist Stickoxyd-Myoglobin stabiler als Myoglobin oder Oxymyoglobin, d. h. es wird an der Luft zunächst nicht zu Metmyoglobin oxydiert, sondern geht erst unter allmählicher Einwirkung von Luftsauerstoff und Licht in graubraunes Metmyoglobin über.

Duisberg und Miller (17) studierten die p_H-Abhängigkeit der Umrötung. Das Optimum soll zwischen 6,0 und 5,2 liegen.

C. EIGENE UNTERSUCHUNGEN

I. Allgemeines zur Methodik

Alle Pökelversuche unter Laboratoriumsbedingungen wurden mit frischem Rindfleisch durchgeführt. Gleichmäßige, keine gröberen Bindegewebs- und Fettpartikel enthaltende Fleischwürfel wurden aus den Adduktoren herausgeschnitten. Da die Versuche an Rindfleisch sich nicht ohne weiteres auf Schweinefleisch übertragen lassen, das im allgemeinen mehr Fettgewebe enthält und häufig von Schwarte bedeckt ist, wurden außerdem in einer Fleischwarenfabrik Schinken in Salpeterlaken gepökelt. Als Pökelbehälter dienten bei den Laboratoriumsversuchen Glasgefäße in der jeweils erforderlichen Größe, die während der Versuche lichtgeschützt und mit Leitungswasser gekühlt oder im Klimaschrank bei 10 °C und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit aufbewahrt wurden. Die Pökelung der Schinken erfolgte in Metallbehältern. Als Pökelstoff wurde Kaliumnitrat verwendet; in bestimmten Versuchen auch Nitritpökelsalz. Kochsalz wurde in Form des Analysensalzes verwendet.

Nitrat, Nitrit und Kochsalz wurden nach der von Grau und Mirna (22) für Pökelwaren und Pökellaken angegebenen Methode bestimmt, Muskelfarbstoff und Nitrosomyochromogen mit der von Hornsey (31) angegebenen Methode. Die p_H-Messungen wurden mit einem p_H-Meter der Firma L. Pusl München (Typ 12/ADF) vorgenommen, ebenso die Bestimmungen des Redoxpotentials.

II. Untersuchungen zur Ermittlung geeigneter Salpeterkonzentrationen

1. Einfluß der Salpeterkonzentration von Laken auf Pökeleffekte bei Rindfleisch

a) Versuchsanordnung:

5 Tage altes Rindfleisch mit einem p_H-Wert von 5,45 und einem Redoxpotential von +70 mV wurde in Stücken zu 400 g in je 600 ml Lake zum Pökeln angesetzt. Kochsalz- und Salpeterzusätze wurden auf Fleisch und Lake bezogen, wobei 15 % Kochsalz und a) 0,05 %, b) 0,5 % und c) 1,0 % Salpeter angewandt werden sollten. Daraus resultierten in den Laken

Tabelle 1

Pökeleffekte bei der Lakepökelung von Rindfleisch in Abhängigkeit von der Salpeterkonzentration;

Lakeuntersuchungen im Verlauf der Pökelung

Dauer der Pökelung in Tagen		0		2		4		5		7		10		11		15	17	19	20
Ansatz		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	II	II	II	II
Redox-	a	+360	+390	+225	+225	+240	+225			+170	+180	+335	+245	+395	+255	+160	+110	+120	+125
potential	b	+360	+405	+215	+215	+230	+215			+155	+160	+220	+320	+320	+325	+245	+145	+145	+155
in mV	c	+380	+405	+205	+225	+215	+220			+160	+190	+205	+260	+290	+280	+195	+ 70	+180	+ 95
	a	5,2	5,2	5,5	5,3	5,7	5,4			5,6	5,4	5,6	5,5	6,0	5,4	5,5	5,6	5,7	5,6
P_H	b	-	-	5,4	5,3	5,6	5,4			5,5	5,6	5,5	5,6	5,5	5,9	6,2	6,3	6,2	6,2
	c	5,8	5,9	5,4	5,3	5,5	5,4			5,4	5,4	5,5	5,4	5,5	5,4	5,4	5,5	5,6	5,6
Nitrat	a	79,0	81,7					57,5	76,8	51,4	52,4	56,5	59,7	20,2		50,9	54,4		12,3
in mg/	b	754,7	792,1					622,4	513,8	142,5	434,7	138,3	311,8	106,5		206,4	118,9		133,9
100 ml	c	1633,5	1545,5					1422,7	1089,0	1334,8	202,9	1334,9	223,5	1146,1		1405,1	1536,9		1053,9
Nitrit	a	0	0					7,1	0,1	16,4	0,1	19,8	1,7	22,5		7,3	8,5		10,8
in mg/	b	0	0					0	0,1	0,5	3,8	2,8	24,9	9,1		38,0	49,9		92,8
100 ml	c	0	0					0	0,03	0,05	0,01	0,7	0,6	2,2		4,8	5,1		9,5
	a	20,7	25,7					12,0	16,0	11,4	25,2	9,9	15,5	9,8		15,0	14,6		14,5
Kochsalz	b	26,9	26,7					16,7	10,4	16,3	10,4	16,0	10,3	14,6		10,2	10,3		9,8
in %	c	26,0	24,9					16,6	16,2	16,2	15,7	15,9	15,5	14,2		14,8	14,4		14,2

Zeichenerklärung:

a = 0,05 % Salpeter und 15 % NaCl bezogen auf Fleisch und Lake
b = 0,5 % Salpeter und 15 % NaCl bezogen auf Fleisch und Lake
c = 1,0 % Salpeter und 15 % NaCl bezogen auf Fleisch und Lake

eine Kochsalzkonzentration von 25 % und folgende Nitratausgangskonzentrationen:

a) 0,083 %
b) 0,83 %
c) 1,66 %.

Jeder Versuch (Ansatz I und II) wurde doppelt angesetzt, um die Pökeleffekte verschiedener Pökeldauer prüfen zu können. Die Laken wurden in 2- bis 3-tägigem Abstand auf Nitrat-, Nitrit- und Kochsalzgehalt untersucht; auch p_H-Werte und Redoxpotentiale wurden gemessen. Bei Ansatz I wurde die Pökelung am 11., bei Ansatz II am 20. Tag beendet.

b) Besprechung der Ergebnisse:

Die im Verlauf der Pökelung bei der Untersuchung der Laken erhaltenen Werte sind in Tab. 1, die nach Abschluß der Pökelung für Laken und Fleisch gefundenen Werte in Tab. 2 zusammengestellt.

Zunächst fällt in Tab. 1 auf, daß das Redoxpotential bei allen Proben bis zum 7. Tag fiel, um dann wieder anzusteigen; ab dem 15. Tag war bei den noch weiter untersuchten Proben im allgemeinen kontinuierlicher Abfall zu beobachten. Bei den p_H-Werten ließ sich mit der Dauer der Pökelung ansteigende Tendenz erkennen. Nitrat wurde in Abhängigkeit zur Kochsalzkonzentration reduziert, so daß die Laken, die im Kochsalzgehalt niedriger lagen, da ein Teil des Kochsalzes ausgefallen war, eindeutig höhere Nitritwerte aufwiesen. Der "aktuelle" Nitritgehalt war somit im überprüften Zeitraum zunächst nicht von dem Nitratausgangsgehalt abhängig. Dies kam in den Ansätzen Ia und IIb deutlich zum Ausdruck; hier lagen die Nitritwerte trotz geringerer Nitratausgangskonzentration als Folge des geringeren Kochsalzgehaltes sogar höher.

Der Salpetergehalt in den Laken veränderte sich im allgemeinen der Nitritproduktion entsprechend. Die Nitratkonzentration sank aber gelegentlich auch, ohne daß eine entsprechende Nitritbildung festzustellen war.

Bei den abschließenden Fleischuntersuchungen (Tab. 2) lagen die Nitritwerte stets unter denen der Laken. Der Nitratgehalt im Fleisch war meist höher als der der zugehörigen Lake, insbesondere dann, wenn vor der abschließenden Untersuchung ein starker Salpeterabfall in der Lake erfolgt war, z. B. in den Ansätzen Ia und IIa. Alle Fleischproben erwiesen sich bei der organoleptischen Prüfung als gut durchgerötet, wenn auch bei den kürzer gepökelten Proben weniger NO-Myochromogen gefunden wurde.

Tabelle 2

Pökeleffekte bei der Lakepökelung von Rindfleisch in Abhängigkeit von der Salpeterkonzentration;
Lake- und Fleischanalysen bei Abschluß des Versuches

		11 Tage gepökelt			20 Tage gepökelt		
		a	b	c	a	b	c
Redox-potential in mV	Lake	+395	+320	+290	+125	+155	+ 95
	Fleisch	+204	+140	+135	+160	+175	+130
p_H	Lake	6,0	5,5	5,5	5,6	6,2	5,6
	Fleisch	5,6	5,5	5,5	5,6	5,9	5,5
Nitrat in mg/100 ml bzw. g	Lake	20,2	106,5	1146,1	12,3	133,9	1053,9
	Fleisch	38,1	110,6	177,8	58,0	67,6	165,1
Nitrit in mg/100 ml bzw. g	Lake	22,5	9,1	2,2	10,8	92,8	9,5
	Fleisch	9,1	2,5	0,5	5,6	40,3	3,1
Kochsalz in %	Lake	9,8	14,6	14,2	14,5	9,8	14,2
	Fleisch	6,5	10,3	9,8	8,9	5,7	9,6
NO-Myochromogen in mg/100 g	Fleisch	13,3	10,7	11,1	14,3	15,1	17,7
Gesamt-Hämatin in mg/100 g	Fleisch	19,2	16,3	15,7	18,1	18,7	20,3
Bemerkungen		gute Durchrötung des Fleisches			gute Durchrötung des Fleisches		

Zeichenerklärung: siehe Tabelle 1

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Nitritwerte in den Laken keine Relation zu den unterschiedlichen Salpeterangeboten zeigen. Bei kurzer Pökeldauer ist nicht die Salpetermenge, sondern der Kochsalzgehalt für die Nitritproduktion entscheidend. Offenbar genügen auch geringe Nitritmengen im Fleisch, um zumindest organoleptisch keine Unterschiede in der Umrötung erkennen zu lassen.

2. Einfluß der Salpeterkonzentration von Laken mit verringertem Kochsalzgehalt auf Pökeleffekte bei Rindfleisch

Da in dem vorhergehenden Versuch bei hohen Kochsalzkonzentrationen - wohl infolge einer Hemmung der nitratreduzierenden Keime - Salpeter nur verzögert abgebaut wurde, sollte nun auch mit herabgesetzter Kochsalzkonzentration gearbeitet werden.

a) Versuchsanordnung:

Der Kochsalzgehalt der Laken wurde auf 15 % eingestellt, und der Salpeter wurde wiederum in den Konzentrationen von 0,05 %, 0,5 % und 1,0 % des Lake- und Fleischgewichtes verwendet. Auch hier wurden jeweils 600 ml Lake und 400 g Fleisch verwendet. Der p_H-Wert des Fleisches betrug 5,9, das Redoxpotential + 115 mV. Der Versuch wurde ebenfalls in 2 Ansätzen angelegt, die 10 Tage parallel liefen. Am 10. Tag wurde Ansatz I abgeschlossen und am 28. Tag Ansatz II. Während dieser Zeit wurden mehrmals Nitrat-, Nitrit- und Kochsalzgehalte sowie p_H und Redoxpotential der Laken bestimmt. Bei Abschluß der Pökelung wurden Lake und Fleisch in gleicher Weise untersucht; die Beschaffenheit des Fleisches wurde auch grobsinnlich geprüft.

b) Besprechung der Ergebnisse:

Die Ergebnisse der laufenden Lakeuntersuchung sind in Tabelle 3, die nach Abschluß der Pökelung in Laken und Fleisch erhaltenen Werte in Tabelle 4 zusammengestellt. Gegenüber dem vorhergehenden Versuch ergaben sich insbesondere hinsichtlich der Nitritkonzentrationen Unterschiede. Die Nitritbildung lief unabhängig von der Salpeterkonzentration gleichmäßig an. Der Salpetergehalt der Laken nahm im allgemeinen stark ab, lediglich bei IIb kam es vom 8. Tage an zu einem Nitratanstieg.

Im allgemeinen konnte bei 15 % Kochsalzausgangsgehalt in den Laken mehr Nitrat reduziert werden als bei den höher konzentrierten Laken des vorhergehenden Versuches (Tabelle 1). Die Nitritwerte lassen aber in dem geprüften Zeitraum auch hier keine Abhängigkeit von der Nitratkonzentration erkennen.

Die Analysen des Fleisches (Tabelle 4) ergaben hinsichtlich der Nitratwerte wiederum Abhängigkeit von der Salpeterkonzentration der Lake, wobei allerdings bis auf einen Fall im Fleisch niedrigere Werte als in der Lake festzustellen waren, während in Tabelle 2 ein Teil der Fleischproben höhere Nitratwerte aufwiesen. Die Nitritwerte des Fleisches lagen erheblich unter denen der Lake, wobei bei länger dauernder Pökelung eine starke Zunahme zu beobachten war. Damit war auch eine Erhöhung des NO-Myochromogens dieser Fleischstücke verbunden. Alle Proben wiesen gleiche Nitrosomyochromogenwerte auf, die mit der Dauer der Pökelung noch etwas zunahmen.

Tabelle 3

Pökeleffekte bei der Lakepökelung von Rindfleisch in Abhängigkeit von der Salpeterkonzentration und bei herabgesetzter Kochsalzkonzentration (15 %) der Lake; Lakeuntersuchungen im Verlauf der Pökelung

Dauer der Pökelung in Tagen		0		5		7		8		9		10		12	28
Ansatz		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	II	II
Redox-	a	+405	+415	+225	+245	+200	+250					+300	+305	+165	+345
potential	b	+385	+405	+240	+240	+250	+255					+305	+315	+250	+390
in mV	c	+390	+405	+235	+230	+240	+235					+285	+275	+160	+370
	a	5,1	4,8	5,6	5,6	5,7	5,7					5,7	5,7	5,7	6,6
P_H	b	-	4,8	5,7	5,6	5,7	5,7					5,7	5,7	5,7	6,9
	c	5,1	5,0	5,6	5,7	5,7	5,7					5,7	5,7	5,8	6,5
Nitrat	a	76,9	72,4	35,5	28,9			35,1	9,9	22,1		5,4	1,4		0,6
in mg/	b	645,5	553,3	109,8	421,5			279,9	70,9			180,0	93,3		106,7
100 ml	c	1282,2	1136,3	759,7	579,6			128,2	588,4			63,3	395,2		198,9
Nitrit	a	0	0	1,0	1,3			4,3	11,9	4,9		15,3	24,4		15,0
in mg/	b	0	0	1,1	0,8			14,2	12,4			29,0	27,8		11,8
100 ml	c	0	0	1,1	1,3			5,9	9,1	5,9		12,6	26,8		61,4
	a	16,8	16,0	11,2	10,7			11,1	10,6			9,2	10,1		8,1
Kochsalz	b	16,6	15,8	10,7	11,4			10,2	10,7			9,6	9,2		8,4
in %	c	15,8	16,8	11,1	10,9			10,6	9,7			10,2	10,3		8,4

Zeichenerklärung:
a = 0,05 % Salpeter bezogen auf Fleisch und Lake
b = 0,5 % Salpeter bezogen auf Fleisch und Lake
c = 1,0 % Salpeter bezogen auf Fleisch und Lake

Tabelle 4

Pökeleffekte bei der Lakepökelung von Rindfleisch in Abhängigkeit von der Salpeterkonzentration und bei herabgesetzter Kochsalzkonzentration (15 %) der Lake; Lake- und Fleischanalysen bei Abschluß des Versuches

		10 Tage gepökelt			28 Tage gepökelt		
		a	b	c	a	b	c
Redox-potential in mV	Lake	+300	+305	+285	+345	+390	+370
	Fleisch	+165	+160	+180	+320	+225	+240
p_H	Lake	5,7	5,7	5,7	6,6	6,9	6,5
	Fleisch	5,7	5,7	5,7	5,8	5,9	5,8
Nitrat in mg/100 ml bzw. g	Lake	5,4	180,0	63,3	0,6	106,7	198,9
	Fleisch	1,4	64,9	21,5	1,6	37,1	73,8
Nitrit in mg/100 ml bzw. g	Lake	15,3	29,0	12,6	15,0	11,8	61,4
	Fleisch	1,4	6,3	2,9	12,6	45,5	38,7
Kochsalz in %	Lake	9,2	9,6	10,1	8,0	8,4	8,4
	Fleisch	5,3	4,8	6,7	4,1	3,5	4,0
NO-Myochromogen in mg/100 g	Fleisch	8,1	8,0	8,8	19,0	12,2	18,2
Gesamt-Hämatin in mg/100 g	Fleisch	20,7	17,1	17,7	23,2	15,3	18,8
Bemerkungen		gute Durchrötung des Fleisches, Farbe beständig			Fleisch gleichmäßig durchgerötet, Farbe beständig		

Zeichenerklärung: siehe Tabelle 3

3. Pökeleffekte bei unterschiedlichen Salpeterausgangskonzentrationen und unterschiedlichem Lake-Fleisch-Verhältnis

a) Versuchsanordnung:

Aus 3 Tage im Kühlschrank vorgelagertem Rindfleisch (Oberschale) mit einem p_H-Wert von 5,6 wurden Würfel herausgeschnitten und jeweils 4 davon mit einem Gesamtgewicht von 1000 g im Verhältnis 1 : 1 in 15 %ige Kochsalzlake eingelegt, die in Ansatz I 0,05 %, in Ansatz II 0,1 % und in Ansatz III 0,2 % Salpeter enthielt. Für Ansatz IV wurde ein Lake-Fleisch-Verhältnis von 2 : 1 gewählt, und die zugegebene Salpetermenge betrug 0,05 % des Fleisches, so daß anfangs 0,025 % Salpeter in der Lake waren. Die Pökelung dauerte in allen 4 Ansätzen 20 Tage und erfolgte im Klimaschrank bei 10 °C und 70 % relativer Luftfeuchtigkeit. Am 6. und 14. Tage wurden Nitrat- und Nitritgehalte in den Laken ermittelt. Nach Beendigung der Pökelung wurden Nitrat, Nitrit und p_H in Lake und Fleisch, Nitrosomyochromogen und Gesamthämatin im Fleisch bestimmt. Ein Teil des rohen Pökelfleisches wurde 6 Tage in einem beleuchteten Kühlschrankfach gelagert, um danach die Farbhaltung beurteilen zu können. Das Fleisch wurde sowohl roh als gekocht, in letzterem Fall vor und nach der Lagerung, organoleptisch beurteilt.

b) Besprechung der Ergebnisse:

Die bei den Lake- und Fleischuntersuchungen gefundenen Werte sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Die Nitratwerte der Laken zeigten zunächst unterschiedliche Abnahme, um dann am Ende der Pökelung, mit Ausnahme des Ansatzes mit 0,2 %iger Ausgangskonzentration, in einem Bereich zu liegen. Die Nitritwerte nahmen bis zum 6. Tag in allen Laken gleichmäßig zu; später waren dann bei den höheren KNO_3-Konzentrationen auch etwas höhere Nitritwerte zu notieren. Im Fleisch waren die Nitratkonzentrationen regelmäßig höher; z. T. betrugen sie mehr als das Doppelte der Lakekonzentration. Dagegen waren die Nitritwerte des Fleisches etwa nur halb so hoch wie diejenigen der Lake. Die chemisch ermittelte Umrötung wies keine Beziehung zu den Nitritwerten auf; die Farbhaltung schien dagegen bei den niedrigen Nitritwerten schlechter zu sein, was zumindest beim Fleisch des Ansatzes IV auch organoleptisch festzustellen war. Im übrigen war zu beobachten, daß das Myoglobin nach den chemischen Analysen in den Pökelfleischstücken

Tabelle 5

Pökeleffekte bei unterschiedlichen Salpeterausgangskonzentrationen und unterschiedlichem Lake-Fleisch-Verhältnis

Dauer der Pökelung in Tagen	Untersuchungsmaterial		Nitrat in mg/100 g	Nitrit in mg/100 g	NO-Myochromogen in mg/100 g	Gesamthämatin in mg/100g	Grad der Umrötung in %
6	Lake	a	43,1	0,6			
		b	49,2	0,5			
		c	103,3	0,3			
		d	18,2	0,4			
14	Lake	a	6,4	22,0			
		b	8,7	33,5			
		c	77,2	39,6			
		d	10,2	14,5			
20	Lake	a	6,5	22,9			
		b	4,8	34,3			
		c	20,7	44,9			
		d	3,8	13,9			
20	Fleisch	a	14,4	10,7	8,0	13,6	58,7
		b	17,1	18,4	10,3	15,6	65,9
		c	30,4	23,7	8,7	14,3	60,9
		d	10,1	7,5	8,4	13,3	63,4
20 (und 6 Tage lange Lichteinwirkung)	Fleisch	a			2,0	11,3	17,3
		b			2,4	10,9	21,9
		c			2,5	10,7	22,8
		d			1,7	10,5	15,9

Zeichenerklärung:

a = 0,05 %,
b = 0,1 %,
c = 0,2 % Salpeterausgangskonzentration in der Lake bei einem Lake-Fleisch-Verhältnis von 1 : 1,
d = 0,025 % Salpeterausgangskonzentration in der Lake bei einem Lake-Fleisch-Verhältnis von 2 : 1.

unabhängig von der verwendeten Salpetermenge nahezu die gleiche Umrötestufe erreicht hatte. Das in 0,2 %iger Salpeterlake gepökelte Fleisch hob sich allerdings als deutlich dunkelrosa von den anderen Proben ab, die zwar auch gleichmäßige, aber hellere Pökelfarbe zeigten. Nach 6-tägiger Lagerung unter Lichteinwirkung fiel das Fleisch von Ansatz IV durch graubraune Verfärbung von den übrigen Fleischscheiben ab, die trotz oberflächlicher Eintrocknung braune Farbe mit deutlicher Rotkomponente aufwiesen. Das Nitrosomyoglobin wurde, wie die Nitrosomyochromogenwerte der gelagerten, scheibenförmigen Proben zeigen, durch den Einfluß des Lichtes weitgehend zerstört; offenbar hat sich diese Lichteinwirkung nicht nur auf die oberflächlichen Schichten der etwa 15 mm dicken Scheiben erstreckt. Durch Kochen des dem Licht ausgesetzten Pökelfleisches entstand aber in sämtlichen Proben wieder ein in der Farbe zufriedenstellendes Pökelprodukt von aromatischem Geruch. Offenbar waren im Fleisch noch genügend Pökelstoffreserven vorhanden, um erneute Umrötung bewirken zu können.

4. Pökeleffekte bei der Pökelung von unterschiedlich gelagertem Fleisch in Laken, die z. T. mit gebrauchtem Pökel beimpft worden waren

a) Versuchsanordnung:

900 g schwere Fleischstücke wurden jeweils in 1000 ml 15 %ige Kochsalzlaken mit einem Salpetergehalt von 0,05 % bezogen a) auf das Fleisch und b) auf Fleisch und Lake eingelegt, so daß bei a) 45 mg KNO_3/100 ml, bei b) 95 mg KNO_3/100 ml Lake zu erwarten waren. Für Ansatz I wurde 4 Tage altes, für Ansatz II 8 Tage altes Fleisch verwendet. In Ansatz III wurden Laken mit der unter a) und b) angegebenen Zusammensetzung mit alter Pökellake beimpft und dann 4 Tage gelagertes Fleisch eingelegt. Die p_H-Werte betrugen sowohl bei frischem als auch bei älterem Fleisch 5,65, während das Redoxpotential unterschiedliche Werte zeigte: frisches Fleisch +195 mV, älteres Fleisch +160 mV. Während der Pökelung wurden die Nitrat- und Nitritgehalte in den Laken ermittelt. Diese Untersuchungen wurden auch nach Abschluß des Versuches in Laken und Fleisch durchgeführt; darüber hinaus im Fleisch p_H, Kochsalz, NO-Myochromogen und Gesamthämatin bestimmt.

b) Besprechung der Ergebnisse:

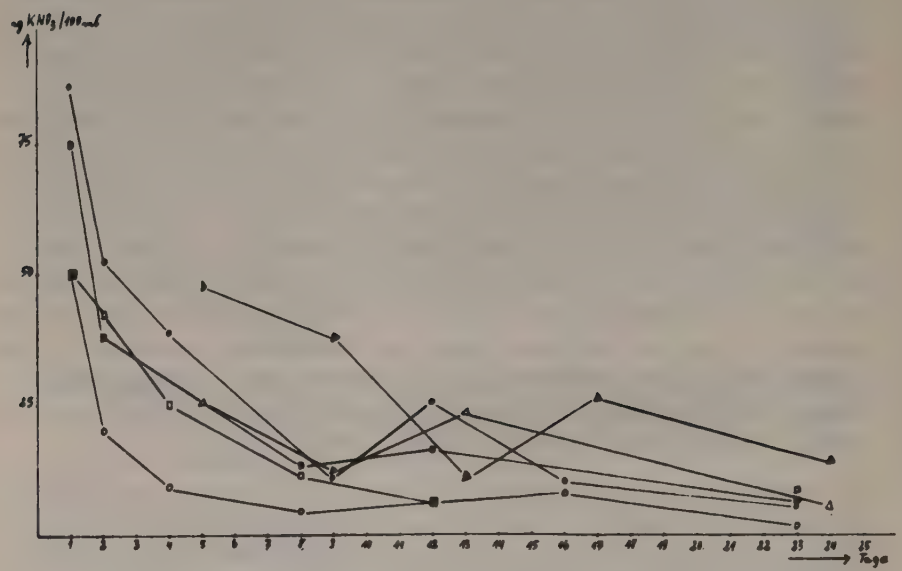
Die während der Pökelung ermittelten Nitrat- und Nitritwerte sind in Abbildung 1 und 2 graphisch dargestellt. Die Abschlußuntersuchungen in Lake und Fleisch können aus Tabelle 6 entnommen werden. Im Verlaufe der Pökelung stellten sich zwischen der Versuchsgruppe mit frischem Fleisch und der Versuchsgruppe mit älterem Fleisch Unterschiede heraus. Die Beimpfung mit alter Pökellake hatte keinen besonderen Einfluß auf den Ablauf der Pökelung. Der Nitratabbau erfolgte in den Laken mit länger gelagertem Fleisch rascher als in den mit frischem Fleisch beschickten. Das zeigt sich auch in der Nitritproduktion: In den Laken mit 8 Tage altem Fleisch war die maximale Nitritkonzentration bereits am 8. Tag erreicht, während das in den Versuchen mit 4 Tage altem Fleisch erst am 13. Tag und in den beimpften Laken mit 4 Tage altem Fleisch erst am 16. Tag der Pökelung der Fall war. In der beimpften Lake mit der geringen Salpeterkonzentration erfolgte die Nitritbildung sehr langsam und stieg bis zum Abschluß des Versuches (27. Tag) an. Bei allen Proben war vorübergehend nach dem 8. Tag erneuter Nitratanstieg festzustellen. Diese Nitratzunahme in den Laken könnte mit Rückdiffusion von Salpeter aus dem Fleisch oder mit einer Oxydation von Nitrit durch Bakterien erklärt werden.

Der Abschluß der Versuche ergab, daß sowohl 4 als auch 8 Tage gelagertes Fleisch unabhängig von der Salpeterkonzentration teils gut teils schwächer umgerötet war. Die schwächer umgeröteten Proben zeigten gleichzeitig niedrigere Nitritkonzentration in Lake und Fleisch und höhere p_H-Werte als die umgeröteten im gleichen Ansatz.

Aus dem Versuch war demnach zu schließen, daß unter den gewählten Bedingungen (schieres Fleisch, Leitungswassertemperatur, 15 %ige Kochsalzkonzentration, unterschiedliche Lagerung des Fleisches) beide Nitratkonzentrationen nicht mit Sicherheit ausreichen, um einwandfreie Umrötung zu erzielen. Bei längerer Pökelung (37 Tage) war außerdem schon beginnende Verderbnis festzustellen.

Abbildung 1

Nitratgehalte von teils beimpften Laken bei der Pökelung von unterschiedlich gelagertem Fleisch



Zeichenerklärung:

△———△ 4 Tage altes Fleisch mit 45mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

▲———▲ 4 Tage altes Fleisch mit 95mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

○———○ 8 Tage altes Fleisch mit 45mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

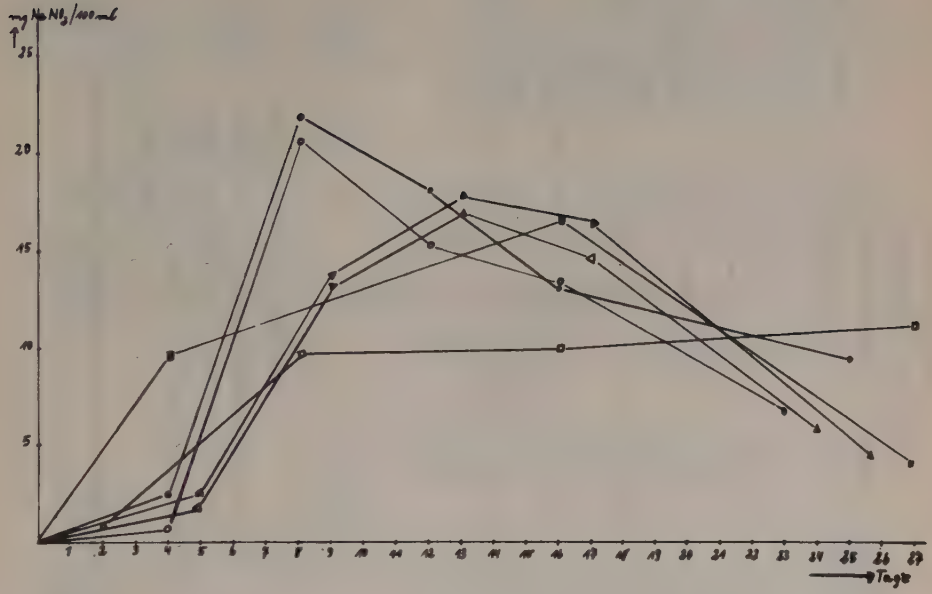
●———● 8 Tage altes Fleisch mit 95mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

□———□ 4 Tage altes Fleisch mit 45mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

■———■ 4 Tage altes Fleisch mit 95mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

Abbildung 2

Nitritgehalte von teils beimpften Laken bei der Pökelung von unterschiedlich gelagertem Fleisch



Zeichenerklärung:

△———△ 4 Tage altes Fleisch mit 45mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

▲———▲ 4 Tage altes Fleisch mit 95mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

○———○ 8 Tage altes Fleisch mit 45mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

●———● 8 Tage altes Fleisch mit 95mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

□———□ 4 Tage altes Fleisch mit 45mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

■———■ 4 Tage altes Fleisch mit 95mg/100ml Salpeterausgangskonzentration in der Lake

Tabelle 6

Pökeleffekte an verschieden lang gelagertem Fleisch
bei unterschiedlichen Nitratausgangskonzentrationen in z. T. beimpften Laken

Zeichenerklärung:

I = Ansatz mit 4 Tage gelagertem Fleisch, nach 37-tägiger Pökelung

II = Ansatz mit 8 Tage gelagertem Fleisch, nach 25-tägiger Pökelung

III = Ansatz mit 4 Tage gelagertem Fleisch, Lake mit altem Pökel beimpft, nach 27-tägiger Pökelung.

a = 0,05 % Salpeter in der Lake bezogen auf das Fleisch

b = 0,05 % Salpeter in der Lake bezogen auf Fleisch und Lake

		I		II		III	
		a	b	a	b	a	b
Redoxpotential in mV	Lake	200	195	170	60	200	225
	Fleisch	205	150	155	118		
p_H-Wert	Lake	6,0	6,25	5,9	5,9	5,5	5,8
	Fleisch	5,5	5,65	6,8	6,5	5,5	5,7
Nitrat in mg bzw. g/100ml	Lake	3,3	1,8	1,2	2,3	3,6	4,9
	Fleisch	3,1	2,4	1,0	3,6	5,1	8,1
Nitrit in mg bzw. g/100ml	Lake	0,2	0,3	1,0	9,6	11,8	6,4
	Fleisch	1,6	1,2	4,0	9,5	6,5	5,7
Kochsalz in %	Lake	7,8	8,2	5,2	6,9	8,8	8,1
	Fleisch	5,7	6,0	6,9	6,4	6,1	6,0
NO-Myochromogen in mg/100 g		7,8	7,6	4,9	8,1	4,6	1,4
Gesamt-Hämatin in mg/100g		10,3	11,4	15,3	16,2	10,9	9,8
Organoleptische Beschaffenheit des Fleisches		gut durchgerötet, Fleisch oberfl. schmierig, rohes Fleisch tiefrot		schwach durchgerötet	gut durchgerötet	gut durchgerötet	schwach durchgerötet

5. Schinkenpökelung in Salpeterlaken

In den vorhergehenden Versuchen wurden schiere Rindfleischstücke unter Laboratoriumsbedingungen gepökelt. Dabei erwiesen sich z. T. schon geringe Nitratkonzentrationen als ausreichend. Für die Beurteilung der Frage, welche Mengen unter praxisüblichen Bedingungen ausreichen, mußten daher auch Fleischstücke gepökelt werden, die einen erheblichen Fettanteil haben und z. T. von Außenhaut (Schwarte) überzogen sind.

a) Versuchsanordnung:

Aus einer Gruppe 3 Tage alter gut gekühlter Schinken wurden solche mit geeignetem p_H-Wert ($\leq 6,1$) ausgewählt und gewogen. Zu den 4 Ansätzen wurden je 3 Schinken verwendet.

Folgende Pökelstoffkonzentrationen wurden gewählt:

Gruppe A) Lake mit 0,14 % Salpeter
Gruppe B) Lake mit 0,2 % Salpeter
Gruppe C) Lake mit 0,4 % Salpeter
Gruppe D) Lake mit 20 % Nitritpökelsalz und 0,2 % Salpeter, in Anlehnung an § 6 des Nitritgesetzes.

Das Lake-Fleisch-Verhältnis betrug in allen Gruppen 1 : 1, und der Kochsalzgehalt der Laken wurde auf 20 °Bé eingestellt. Die Temperatur betrug während der Pökelung 5 - 8 °C. Die Lakepökelung wurde nach 71 Tagen beendet und die Schinken danach noch 7 Tage zum "Durchbrennen" gelagert. Ab 17. Tag der Pökelung wurden einzelne Schinken aus dem Versuch herausgenommen, um Umrötung, Nitrat-, Nitrit- und Kochsalzgehalt sowie den p_H-Wert des Fleisches zu bestimmen.

b) Besprechung der Ergebnisse:

Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Danach waren alle in den Salpeterlaken gepökelten Schinken auch nach 2 1/2 Monaten unvollständig durchgepökelt und wiesen z. T. ausgedehntere nicht umgerötete Stellen auf, wobei aber die Nitratausgangskonzentration der Laken den Grad der Durchpökelung beeinflußte. Größere nicht umgerötete Stellen waren bei den Schinken festzustellen, die in Laken mit niederer Salpeter-

konzentration gepökelt worden waren. (Der nicht umgerötete Teil im Bereich des M. biceps femoris auf der Höhe des Kniegelenkes war z. B. am 78. Tage bei Gruppe A 3 cm und bei B und C etwa 0,5 cm breit. Die Schinken der Gruppe D, die mit Nitritpökelsalz und Salpeter gepökelt worden waren, wiesen nach der gleichen Zeit vollkommene Umrötung auf) Die im Fleisch gefundenen Nitratwerte standen in Beziehung zu den verwendeten Salpeterkonzentrationen. In den Schinken der Gruppe B und C waren die höchsten Nitratkonzentrationen festzustellen und betrugen maximal 50mg/100g. Die Nitritkonzentrationen im Fleisch lagen selten über 5 mg/100g. Nur bei der kombinierten Pökelung und bei einem Schinken der Gruppe, die mit anfänglich 0,4 % Salpeter in der Lake gepökelt wurden, waren Werte über 10 mg/100g zu finden.

Zusammenfassend zeigten die Versuche, daß selbst nach 2 1/2 Monaten mit Salpeter allein, auch bei einer Dosierung von 0,4 % in der Lake und einem Lake-Fleisch-Verhältnis von 1 : 1, die Umrötung bei Schinken unvollständig ist.

III. Untersuchungen zum Pökelstoffverbrauch

Bei den bisherigen Versuchen war der Salpeter z. T. nach kurzer Pökeldauer nur noch in geringer Konzentration in den Laken nachzuweisen. Es ergab sich daher die Frage, ob der Verbrauch der Pökelstoffe ein Verlust ist, wobei Abbauprodukte entweichen oder ob es sich um notwendige Bindung der Pökelstoffe an das Pökelgut handelt oder ob Nitrat als solches oder als sein Reduktionsprodukt Nitrit in Lake und Fleisch quantitativ wiederzufinden ist.

1. Versuchsanordnung

Im ersten Versuch wurde der Verbleib des Salpeters bei kurz dauernder Pökelung von Fleischstücken geprüft. Dazu wurden einmal 5 und einmal 2 Fleischstücke in 10 %iger Kochsalzlösung (Ansatz I und II) und 5 Fleischstücke in destilliertem Wasser (Ansatz III) "gepökelt". Alle 3 Ansätze enthielten einen Salpeterzusatz von 0,1 % bezogen auf das Fleischgewicht. Das Lake-Fleisch-Verhältnis betrug in allen Ansätzen 1 : 1. Die Nitratkonzentration der Laken wurde unmittelbar nach Ansatz des Versuches untersucht. Bei Abschluß des Versuches nach 46 Stunden wurden Lake- und Fleischmenge bestimmt, der Nitratgehalt im Fleisch und in

Tabelle 7

Pökeleffekte an Schinken bei unterschiedlichem Pökelstoffgehalt der Laken

Dauer der Pökelung in Tagen	Gruppe	Gewicht der Schinken in g	Ausgangs-p_H	Durchpökelungsgrad der zur Untersuchung entnommenen Probe	Nitrit in mg/100g	Nitrat in mg/100g	NaCl in %	p_H-Wert	Bemerkungen
17. Tag	A	7075	6,05	nicht umgerötet	0,9	1,8	0,5	5,95	etwa 10 cm breiter Kern
				umgerötet	1,9	21,1	9,0	5,75	nicht umgerötet
71. Tag		6250	5,95	nicht umgerötet	2,6	0,5	3,4	5,85	etwa 4 cm breiter Kern
				umgerötet	2,4	-	8,5	5,85	nicht umgerötet, auch Haxe nicht
78. Tag		7025	5,8	nicht umgerötet	0,5	7,4	-	5,85	etwa 3 cm breiter Kern
				umgerötet	2,4	9,6	-	5,8	nicht umgerötet
38. Tag	B	6950	5,85	nicht umgerötet	0,8	19,6	1,4	5,85	lateral unter Fettschicht nur 2 cm
				umgerötet	1,7	50,2	5,2	5,9	durchgepökelt, medial etwa 4 cm
71. Tag		6475	5,95	nicht umgerötet	2,0	-	7,9	5,75	3 cm breiter Kern nicht umgerötet,
				umgerötet	5,3	-	14,3	5,9	auch Haxe nicht ganz umgerötet.
78. Tag		7025	5,85	nicht umgerötet	1,9	8,4	-	5,95	etwa 0,5 cm breiter Kern nicht
				umgerötet	2,4	1,4	-	5,7	umgerötet
57. Tag	C	6800	5,7	nicht umgerötet	1,1	7,5	0,5	5,8	etwa fingerbreiter Kern noch nicht
				umgerötet	5,3	41,2	5,0	5,35	umgerötet
71. Tag		7000	5,85	nicht umgerötet	2,2	9,0	3,1	5,95	etwa 2,5 cm breiter Kern noch nicht
				umgerötet	11,1	29,6	9,6	6,05	umgerötet, auch Haxe nicht
78. Tag		7150	5,85	nicht umgerötet	0,2	8,5	-	5,95	etwa 0,5 cm breiter Kern
				umgerötet	-	6,7	-	6,0	nicht umgerötet
57. Tag	D	7600	5,8	nicht umgerötet	13,2	17,6	2,3	5,9	etwa 1,5 cm breiter Kern
				umgerötet	10,1	17,2	7,3	5,9	noch nicht umgerötet
71. Tag		5925	6,0	umgerötet	11,2	7,0	13,4	6,15	vollkommen umgerötet
78. Tag		6600	6,05	umgerötet	7,4	4,6	-	5,9	an Knochen und Haxe umgerötet, im Kern nur ganz schmale Stelle noch nicht umgerötet

Zeichenerklärung: siehe Versuchsanordnung unter 5 !

der Lake ermittelt, auf Lake und Fleischmenge umgerechnet und so die wiedergefundene Salpetermenge berechnet.

Im zweiten Versuch sollte die Bindung von Pökelstoffen an das Fleisch studiert werden. Dazu wurde im Starmix zerkleinertes Fleisch mit 0,1 % KNO_3 versetzt. Der Versuch wurde doppelt angesetzt. Unmittelbar nach Zugabe von Nitrat sowie nach 2, 8, 22 und 72 Stunden Lagerung bei 10 °C wurden die Nitrat- und Nitritgehalte bestimmt. Das als $NaNO_2$ bestimmte Nitrit wurde mit dem Faktor 1,46 (22) auf KNO_3 zurückgerechnet.

Im dritten Versuch sollte der Pökelstoffverbrauch bei längerer Pökeldauer verfolgt werden. Dazu wurden Rindfleischwürfel in 11 Ansätzen 10 - 27 Tage gepökelt, wobei das Lake-Fleisch-Verhältnis in 6 Ansätzen 1 : 1, in einem Ansatz 2 : 1 und vier Ansätzen 5 : 2 betrug. Die Salpeterkonzentration der Laken wurde auf 0,02, 0,05, 0,2 oder 0,3 % eingestellt, die Kochsalzkonzentration auf 10 oder 15 %. Bei Versuchsabschluß wurde die Lakemenge gemessen, das Pökelfleisch gewogen, und in beiden wurde der Gehalt an Nitrat als KNO_3 und der Gehalt an Nitrit als $NaNO_2$ bestimmt. Für die Bilanz wurde Natriumnitrit mit dem Faktor 1,46 auf Kaliumnitrat umgerechnet.

2. Besprechung der Ergebnisse

Im ersten Versuch (Tabelle 8) zeigte sich, daß nach kurzer Pökeldauer kein Nitratabbau stattgefunden hat, die gesamte der Lake zugegebene Salpetermenge war in Fleisch und Lake wiederzufunden. Die Werte lagen sogar immer etwas höher als die rechnerisch zu ermittelnden Konzentrationen, allerdings waren auch die chemisch ermittelten Ausgangskonzentrationen in zwei Fällen höher. Auf jeden Fall scheint Salpeter während einer kurzen Pökelzeit nicht verloren zu gehen.

Tabelle 8

Salpeterbilanz nach kurzer Pökeldauer

Ansatz	der Lake zugesetzte Salpetermenge in mg	bei Versuchsabschluß in Lake und Fleisch wiedergefundene Salpetermenge in mg	Nitratgehalt in mg/100 g bzw. ml		
			im Fleisch nach 46 Stunden	in der Lake zu Beginn des Versuches	in der Lake nach 46 Std.
I	400	403	40,2	112,6	65,3
II	500	504	28,4	96,7	91,0
III	400	427	40,7	114,5	69,5

Zeichenerklärung: Siehe Anordnung des ersten Versuch unter III.

Im zweiten Versuch (Tabelle 9) mit zerkleinertem Fleisch begann die Salpeterreduktion rasch. In beiden Ansätzen war nach 8 Stunden der Nitratgehalt übereinstimmend verringert, ohne daß gleichzeitig mehr Nitrit nachzuweisen gewesen wäre. Nach 22 Stunden war reichlich Nitrit festzustellen, ohne daß die Gesamtheit der Pökelstoffe wesentlich verringert war. Erst bei Untersuchungen nach 72 Stunden war der absolute Pökelstoffgehalt bedeutend und definitiv vermindert.

Tabelle 9

Nitrat- und Nitritgehalt in Fleischbrei, der mit Salpeter versetzt wurde, nach verschiedenen Lagerungszeiten bei 10 °C

	Ansatz I			Ansatz II		
Std. nach Nitratzusatz	KNO_3 in mg/100g	$NaNO_2$ in mg/100 g	KNO_3+ $NaNO_2$x 1,46 in mg/100g	KNO_3 in mg/100g	$NaNO_2$ in mg/100g	KNO_3+ $NaNO_2$x 1,46 in mg/100g
0	103,5	0		107,5	0	
2	95,4	0		104,4	0	
8	70,5	0,7	71,5	73,7	2,9	77,9
22	42,2	37,6	97,1	48,2	38,4	104,3
72	6,0	49,8	78,7	10,1	45,2	76,1

Die im dritten Versuch nach längerer Pökeldauer aufgestellten Pökelstoffbilanzen sind in Tabelle 10 zusammengestellt. Danach treten "Verluste" auf, die in ihrer Größe sehr unterschiedlich sein können. Zur Nitratkonzentration scheinen Beziehungen zu bestehen, da bei niedrigen Konzentrationen (Nr. 1 und 2) ein relativ größerer Verbrauch zu notieren war als bei höheren Konzentrationen(Nr. 3 und 4). In den Fällen, in denen kein Nitrat verbraucht worden war, war auch nur mangelhafte Umrötung festzustellen gewesen.

Tabelle 10

Pökelstoffbilanzen bei längerer Lakepökelung von Fleischstücken

Nr. des Ansatzes	Dauer der Pökelung in Tagen	Pökel-temperatur in °C	Lake-Fleisch-Verhältnis	Ausgangskonzentration der Lake an Kochsalz in %	Ausgangskonzentration der Lake an Salpeter in %	"Verlust" an Salpeter in %	Bemerkungen
1	27	13	5 : 2	15	0,02	82,8	
2	27	13	5 : 2	15	0,02	73,9	
3	27	13	5 : 3	15	0,05	47,4	
4	27	13	5 : 2	15	0,05	51,9	
5	18	13	2 : 1	10	0,3	52,4	
6	11	11	1 : 1	15	0,2	6,1	
7	10	11	1 : 1	10	0,2	46,0	
8	10	11	1 : 1	10	0,2	62,9	
9	18	10	1 : 1	10	0,2	0,2	
10	18	10	1 : 1	10	0,2	0	mangelhafte Umrötung
11	18	10	1 : 1	10	0,2	0	mangelhafte Umrötung

D. DISKUSSION

Nach dem Nitritgesetz (69) darf Nitrit nur in Form des Nitritpökelsalzes verwendet werden, d. h. in einem Gemisch mit Kochsalz, das 0,5 - 0,6 % Natriumnitrit enthält. Bei "Fleisch in großen Stücken" ist mit Nitritpökelsalz allein kein befriedigender Pökeleffekt zu erzielen, da Nitrit häufig schon in der Lake oder vor Erreichen der inneren Teile des Fleisches abgebaut wird. Für diese Fälle ist in § 6 des Nitritgesetzes vorgesehen, daß zusätzlich zum Nitrit eine Pökelstoffreserve in Form von 1 kg Salpeter auf 100 kg Nitritpökelsalz verwendet wird, so daß nach mikrobieller Reduktion immer neuer aktiver Pökelstoff zur Verfügung steht.

Da die ausschließliche Verwendung von Nitritpökelsalz nicht in allen Fällen befriedigt, wird von vielen Herstellern auch bei kleineren Fleischteilen Salpeterpökelung durchgeführt. Mit der Neuregelung des Lebensmittelrechtes ist Salpeter zum Fremdstoff geworden und darf nun nach der Fleisch-VO (70) bei der Fleischverarbeitung nicht mehr wie bisher freizügig, sondern nur noch in einer Menge von 0,05 %, bezogen auf die Fleisch- und Fettmenge, verwendet werden. Die Salpeterdosierung ist bei der Lakepökelung problematisch, da hierbei die zulässige Salpetermenge dem Fleisch nicht unmittelbar zur Verfügung steht - wie bei Fleischgemengen oder bei der Trockenpökelung -, sondern erst aus der umgebenden Lake in das Pökelgut diffundieren muß. Es genügt dabei nicht, die Pökelstoffmenge in der Lake auf das Pökelgut zu beziehen, sondern es müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden, die das Eindringen des Salpeters in das Pökelgut beeinflussen. In erster Linie sind dabei das Verhältnis von Fleisch zu Lake und die Pökelstoffkonzentration in der Lake maßgebend. Dazu kommen die Beschaffenheit des Fleisches und dessen Fettgehalt, Kochsalzgehalt, Temperatur und wegen der möglichen Pökelstoffverluste auch der Keimgehalt der Lake.

In eigenen Versuchen konnte bei Verwendung von schierem Fleisch auch dann meist noch ausreichende Umrötung erzielt werden, wenn die Lake Salpeter nur in einer Menge von 0,05 % bezogen auf die Fleischeinlage erhalten hatte. Allerdings war der Nitritgehalt dann schon so niedrig, daß solche Erzeugnisse weder gute Farbhaltung noch Haltbarkeit erwarten ließen, und wenn ein weiteres Lake-Fleisch-Verhältnis angewandt wurde, waren in Umrötung und Farbhaltung ausgesprochene Mängel zu beobachten. Empfehlungen müssen also immer auf ein bestimmtes Lake-Fleisch-Verhältnis bezogen werden.

Bei Schinken, also großen Fleischstücken mit anhaftendem Fettgewebe und Teilen der Außenhaut (Schwarte), die allerdings unter praktischen Verhältnissen auch mit einer Kombination von Nitritpökelsalz und Nitrat hätten gepökelt werden dürfen, erwiesen sich erst Konzentrationen von 0,2 % in der Lake, also 0,1 % bezogen auf Fleisch und Lake (Verhältnis 1 : 1) als einigermaßen ausreichend, der kombinierten Pökelung jedoch noch nicht gleichwertig. Diese Konzentration entspricht auch erst der in der Fleisch-VO gegebenen Grenze, was unter Berücksichtigung der Zusammensetzung des Fleisches und der physikalischen, chemischen und biologischen Vorgänge bei der Lakepökelung aufgrund folgender Tatsachen abgeleitet werden kann:

Zunächst erfolgt durch das Fleisch eine "Verdünnung" der Salpeterkonzentration einer Pökellake, wobei auch nach Eintritt des Diffusionsgleichgewichtes die Salpeterkonzentration im Fleisch theoretisch immer geringer sein muß als in der Lake, da ein Teil des Fleiches, in dem keine Kristalloide gelöst werden können, als sogenannter "nichtlösender Raum" (67, 68) betrachtet werden muß. Die Größe des nichtlösenden Raumes wird von der Trockensubstanz und vom Volumen der Hydrathüllen bestimmt. Zudem liegen im Fleisch viele Ionen in immobiler Form vor und können deshalb nicht in die Lake übertreten, und dementsprechend weniger Ionen können andererseits aus der Lake in das Fleisch diffundieren (Donnansches Gleichgewicht).

Der "Nutzraum", also der lösende Raum, wurde bei Rindfleisch für Kochsalz mit 74 % ermittelt (44), so daß 26 % des Fleischvolumens den "nichtlösenden Raum" darstellen. Ob dieser Raum für Salpeter wesentlich anders ist, ist nicht bekannt. Bei hohen Salzkonzentrationen könnte das Donnansche Gleichgewicht wohl vernachlässigt werden, hinsichtlich der in Frage kommenden Salpetermengen ist es aber doch in Betracht zu ziehen. Es muß allerdings noch eingeräumt werden, daß bei stürmischer Nitratreduktion oder nach längerer Pökeldauer der Nitratgehalt in der Lake rasch absinkt, ohne daß es durch Rückdiffusion aus dem Fleisch zu einem Konzentrationsausgleich kommen kann; in diesen Fällen liegt im Fleisch eine höhere Nitratkonzentration vor als in der Lake, was in eigenen Versuchen wiederholt zu beobachten war.

Wenn das Fleisch außerdem einen hohen Anteil an Fettgewebe aufweist, wie das bei Schinken, Bauchspeck usw. der Fall ist, so erhöht sich der "nichtlösende" Raum noch um einen erheblichen Teil. Um im Fleisch die höchstzulässige Menge an Salpeter nicht zu überschreiten, gleichzeitig

aber eine optimale Pökelung zu sichern, ist eine Berechnung der Anfangskonzentration in der Lake erforderlich. Dazu hat Terplan (61) folgende Formel vorgeschlagen: $c = \frac{(F \cdot a + V)\ 0,05}{F \cdot a}$, wobei c die Anfangssalpeterkonzentration in der Lake, F die Menge des Pökelgutes in g, a der lösende Raum in % und V die Anfangslakemenge in ml sind.

In Analogie zu den Ergebnissen von Körmendy und Gantner (44), nach denen der lösende Raum des Rindfleisches für Kochsalz 74 % beträgt, könnte auch für Salpeter a mit 0,74 angenommen werden, wobei allerdings zu berücksichtigen wäre, daß Körmendy und Gantner mit schierem Fleisch gearbeitet haben. Für Schweinefleisch kann man durchschnittlich etwa 25 % nichtlösenden Raum für den Fettanteil hinzurechnen, so daß a 0,5 betragen würde; bei einem Lake-Fleisch-Verhältnis 1 : 1 wäre dann eine Salpeteranfangskonzentration von 0,15 % erforderlich, um eine Endkonzentration im Pökelgut von 0,05 % bezogen auf Fleisch und Fett zu erreichen.

Bei der Berechnung dieser für die Lakepökelung erforderlichen Salpeterkonzentration sind Verluste noch nicht berücksichtigt, die in der Lake durch mikrobiellen Stoffwechsel auftreten können. Salpeter unterliegt bereits in der Lake dem Abbau durch nitratreduzierende Keime (21, 36, 47). Das dabei entstehende Nitrit bleibt, wenn es als solches in das Fleisch diffundiert, für den weiteren Pökelablauf verfügbar. Allerdings wirken auch im Fleisch neben Keimen originäre Reduktasen salpeterreduzierend und nitritabbauernd (4, 19). In der Lake geht Pökelstoff verloren; es entweicht Stickstoff, wenn Laktat, wie Hornsey (32) feststellte, durch Nitrit oxydiert wird. Die Empirik hatte dies schon eher erkannt; Koller (45) wies darauf hin, daß in Pökelräumen Stickstoffdioxyd nachzuweisen ist. Flüchtige Stickstoffverbindungen können über Pökellaken in relativ großer Menge aufgefangen werden (61). Nach Eddy und Kitchell (18) sind Verluste nur dann zu vermeiden, und Nitrit wird nur dann in dem Umfang von Fleisch aufgenommen, in dem es gebildet wird, wenn wie bei der Baconpökelung 25 % Kochsalz und 10 °C Pökeltemperatur oder 20 % Kochsalz und 5 °C angewendet werden.

In eigenen Versuchen war festzustellen, daß der Salpeterabbau anfangs von der Ausgangskonzentration unabhängig ist; erst mit fortschreitender Pökelung oder bei stürmischem Abbau macht sich die Pökelstoffreserve bei höheren Salpeterkonzentrationen bemerkbar. In Bilanzversuchen sind Pökelstoffverluste von 50 % und darüber gefunden worden. Häufig war der Schwund auch geringer, wobei allerdings Pökelansätze, in denen keine Verluste festzustellen waren, auch zu mangelhafter Umrötung führten.

Aufgrund der Diffusionsvorgänge und mit Rücksicht auf den "nichtlösenden Raum" und die zu erwartenden Verluste könnten 0,2 % Salpeter als Lakekonzentration bei einem Lake-Fleisch-Verhältnis von 1 : 1 für die Lakepökelung empfohlen werden. Diese Konzentration würde auch mit der Gewerbeüblichkeit in Einklang stehen. K o l l e r (45) hatte sie als unterste wirksame Salpeterkonzentration bezeichnet.

E. ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden Grundlagen für die Salpeteranwendung bei der Lakepökelung besprochen, um eine für die Salpeterlakepökelung erforderliche und mit dem Lebensmittelrecht in Einklang stehende Nitratkonzentration abzuleiten.

2. Bei der Verwendung von schierem Fleisch genügen meist schon geringe Mengen an Salpeter, um Pökeleffekte zu erzielen; die gleichen Konzentrationen reichen bei fettreichen und hautbedeckten Fleischstücken nicht aus.

3. Die Salpeterausgangskonzentration hat keinen Einfluß auf die laufende mikrobielle Nitritproduktion. Bei längerer Pökelung ist allerdings bei niedrigen Konzentrationen mit baldigem Verlust an Pökelstoff, bei höheren mit Akkumulation von Nitrit zu rechnen.

4. Pökelstoffverluste treten meist unregelmäßig auf; Verluste von über 50 % sind häufig.

5. Unter Berücksichtigung der Diffusionsvorgänge und der Pökelstoffverluste wird bei einem Lake-Fleisch-Verhältnis von 1 : 1 ein Salpetergehalt von 0,2 % in der Lake empfohlen, wobei dann die durch die Fleisch-VO vorgesehenen 0,05 % bezogen auf Fleisch- und Fettmenge grundsätzlich nicht überschritten werden.

F. LITERATURVERZEICHNIS

1. Anson, M.L., und A.E. Mirsky: On the combination of nitric oxide with haemoglobin. J. of Physiol. 60 (1925), 100;

2. Barnard, R.D.: The reactions of nitrite with haemoglobin derivates. J. Biol. Chem. 120 (1937), 548;

3. Bechthold, E.: Der praktische Fleischer. Bd. I, 6. Aufl., Hugo Matthaes Verlag, Stuttgart 1957;

4. Bernheim, F., und M. Dixon: The reduction of nitrats in animal tissues. Biochem. J. 22 (1928), 125;

5. Blom, J.: Bildung von Hydroxylamin bei der Reduktion von Nitraten durch Mikroorganismen. Biochem. Zschr. 194 (1928), 392;

6. Broumand, H., C.O. Ball und E.F. Stier: Factors effecting the quality of prepackaged meat. II. E. Determining the proportions of heme derivatives in fresh meat. Food Technol. 12 (1959), 65;

7. Callow, E.H.: Theory of curing. Report of the Food Investigation Board 1931, 144;

8. Callow, E.H.: Theory of curing. Report of the Food Investigation Board 1932, 101;

9. Callow, E.H.: Theory of curing. Report of the Food Investigation Board 1933, 97;

10. Callow, E.H.: The manufacture of Wiltshire-Bacon. Report of the Food Investigation Board 1934, 65;

11. Callow, E.H.: The electrical resistance of muscular tissue and its relation of curing. Report of the Food Investigation Board 1935, 57;

12. Callow, E.H.: The action of salts and other substances used in the curing of bacon and ham. Brit. J. of Nutrition 1 (1947), 269;

13. Castellani, A.G., und C.F. Niven: Factors affecting the bacteriostatic action of sodium nitrite. Appl. Microbiol. 3 (1955), 154;

14. ten Cate, L.: Elementare Pökelversuche I und II. Fleischwirtschaft 13 (1961), 400;

15. Deibel, R.H., und C.F. Niven: Studies on the microflora of commercial ham curing brines and their significance in curing. Proceedings of the Second International Symposium on Food Microbiology, Cambridge 1957, S. 149;

16. Deibel, R.H., und C.F. Niven: Microbiology of meat curing. I. occurence and significance of a motile microorganism of the genus Lactobacillus in ham curing brines. Appl. Microbiol. 6 (1958), 323;

17. Duisberg, P.C., und R.C. Miller: Relation of hydrogen- ion concentration to developed in cured pork. Food. Res. 8 (1943), 78;

18. Eddy, B.P., und A.G. Kitchell: Nitrate and nitrite metabolism in a bacon-curing brine and their relation to the bacterial population. J. Sci. Food Agric. 12 (1961), 146;

19. Fischbach, K.: Untersuchungen über das Auftreten der Pökelröte unter sterilen Bedingungen. Vet. med. Diss., Gießen 1956;

20. Ginger, I.D., und B.S. Schweigert: Biochemistry of myoglobin. Chemical studies with purified metmyoglobin. J. Agric. Food Chem. 2 (1954), 1037;

21. Grau, R.: Fleisch und Fleischwaren. Verlag A.W. Hayn's Erben, Berlin 1960;

22. Grau, R., und A. Mirna: Über die Bestimmung von Nitrit, Nitrat und Kochsalz in Fleischwaren und Laken. Z. analyt. Chemie 158 (1957), 182;

23. Haldane, J.S.: The red colour of salted meat. J. of Hyg. 1 (1901), 115;

24. Hamm, R.: Fleischfarbe und Pökelprozess. Dtsch. Lebensmitt. Rsch. 50 (1954), 134;

25. Hamm, R.: Fleischfarbe und Pökelprozess. Fleischwirtschaft 6 (1954), 225;

26. Hektoen, Robscheit-Robbins und Whipple: J. of Inf. Dis. 42 (1928), 31; zit. nach Koller (45);

27. Henry, M., L. Joubert, L. Renault und P. Goret: Sur une Bactérie Hautement Dénitrifiante des Saumures de Viandes. Proceedings of the Second International Symposium on Food Microbiology. Cambridge 1957, S. 213;

28. Hill, R.: Oxygen affinity of muscle haemoglobin. Nature 132 (1933), 897;

29. Hoagland, R.: The action of salpetre upon colour of meat. Us. Dept. Agr. Bur. Anim. Ind. Report 25 (1908), 301;

30. Hoagland, R.: Coloring matter of raw and cooked salted meat. J. Agric. Res. 3 (1914), 211;

31. Hornsey, H. C.: The colour of cooked cured pork. I. Estimation of the nitric oxide haem pigments. J. Sci. Food Agric. 7 (1956), 534;

32. Hornsey, H. C.: Chemical changes in maturation of beef curing brines. Proceedings of the Second Symposium on Food Microbiology, London 1957, S. 315;

33. Hornsey, H. C., und J. H. Mallows: Beef-curing brines. I. Bacterial and chemical changes occuring in rapidly developing short-life brines. J. Sci. Food Agric. 5 (1954), 573;

34. Hornsey, H. C., und J. H. Mallows: Beef-Curing brines. II. Bacterial and chemical changes occuring in a long-life, acid brine. J. Sci. Food Agric. 6 (1955), 705;

35. Hornsey, H. C., und J. H. Mallows: Beef curing brines. III. General classification. J. Sci. Food Agric. 6 (1955), 712;

36. Horowitz-Wlassowa, L. M.: Über die Rolle der Bakterienflora der Laken beim Pökeln. Zschr. Lebensmitt. Unters. 62 (1931), 596;

37. Jensen, L. B.: Microbiology of meats. 3. Aufl., The Garrard Press, Publishers, Champaign, Illinois 1954;

38. Jones, O.: Nitrite in cured meat. Analyst 58 (1933), 140;

39. Keilin, D., und E. F. Hartree: Reaction of nitric oxide with hemoglobin and methemoglobin. Nature (London) 139 (1937), 548;

40. Kennedy, R.P., und G.H. Whipple: The identity of muscle hemoglobin and blood hemoglobin. Amer. J. Physiol. 76 (1926), 685; zit. nach Koller (45);

41. Kiese, M., und H. Kaeske: Verbindungen des Muskelhämoglobins. Biochem. Zschr. 312 (1942), 121;

42. Kisskalt, K.: Beiträge zur Kenntnis der Ursachen des Rotwerdens des Fleisches beim Kochen, nebst einigen Versuchen über die Wirkung der schwefligen Säure auf die Fleischfarbe. Arch. f. Hyg. 35 (1899), 11;

43. Klein, F.: Rationelles Pökeln. 2. Aufl., Handwerker-Verlagshaus Hans-Holzmann, Bad Wörishofen 1959;

44. Körmendy, L., und G. Gantner: Zur Technologie des Pökelns in der Fleischindustrie. Zschr. Lebensmitt. Unters. 107 (1958), 313;

45. Koller, R.: Salz, Rauch und Fleisch. Verlag "Das Bergland-Buch", Salzburg 1941;

46. Kurk: US-Patente 1, 380 068 und 1, 380 070, 1921 zit. nach Koller (45);

47. Leistner, L.: Die Keimarten und Keimzahlen von Pökellaken. Fleischwirtschaft 11 (1959), 726;

48. Leistner, L., und A. Mirna: Das Redoxpotential von Pökellaken. Fleischwirtschaft 11 (1959), 659;

49. Leistner, L., und A. Mirna: Die Untersuchung und Beurteilung von Pökellaken. Fleischwirtschaft 11 (1959), 821;

50. Lerche, M., H. Rievel und V. Goerttler: Lehrbuch der tierärztlichen Lebensmittelüberwachung. Verlag M. u. H. Schaper, Hannover 1957;

51. Lindsey, G.A., u. C.M. Rhines: The production of hydroxylamine by the reduction of nitrates and nitrites by variosus pure cultures of bacteria. J. Bacteriol. 24 (1932), 489;

52. Lörincz, F.: Theoretische und praktische Grundlagen des Fleischpökelns. ref. Elelmezési par 6 (1952), 345; Zschr. Lebensmitt. Unters. u. Forsch. 97 (1953), 223;

53. Niinivaara, F.P.: Über den Einfluß von Bakterienkulturen auf die Reifung und Umrötung der Rohwurst. Acta Agralia Fennica 85;

54. Ray, G.B. und G.H. Paff: A spectrophometric study of muscle hemoglobin. Amer. J. Physiol. 94 (1930), 521;

55. Schormüller, J., und M. Schilling: Über die Nitratreductase einiger in der Rohwurst vorkommender Mikroorganismen. Die Nahrung 5 (1961), 18;

56. Shenk, J.H., J.L. Hall und H.H. King: Spectrophometric characterics of hemoglobins. Beef blood and muscle hemoglobins. J. of Biol. Chem. 105 (1934), 741;

57. Stephenson, M., und L.H. Stickland: Hydrogenase, a bacterial enzyme activating molecular hydrogen. Biochem. J. 25 (1931), 205 zit. nach Koller (45);

58. Stolić, P.: Ein Beitrag zur Erkennung der Fleischveränderungen unter der Wirkung von Pökellaken verschiedener Zusammensetzung. Acta Veterinaria (Beograd) 8, Fasc. 4 (1958), 83; ref. Fleischwirtschaft 12 (1960), 673;

59. Sulzbacher, W.L.: Associated bacteriological and chemical changes in meat curing brines. Proceeding of the Second Symposium in Food Microbiology, London 1957, S. 315;

60. Tarr, H.L.A.: Action of nitrates and nitrites on bacteria. J. Fish. Res. Bd. Canad. 6 (1944), 233;

61. Terplan, G.: Biologische, chemische und physikalische Vorgänge bei der Herstellung von gepökelten und gereiften Fleischwaren. Abhandlung zur Erlangung der Venia legendi, München 1962;

62. Theorell, H.: Kristallinisches Myoglobin. I. Mitt.: Kristallisieren und Reinigen des Myoglobins sowie vorläufige Mitteilung über sein Molekulargewicht. Biochem. Zschr. 252 (1932), 1;

63. Theorell, H.: Kristallinisches Myoglobin. III. Mitt.: Die absolute Lichtabsorption von Oxy-, Carboxy-, Meta- und reduziertem Myoglobin. Biochem. Zschr. 268 (1933), 55;

64. Urbain, W.M., und L.B. Jensen: The hem pigment of cured meats. I. Preparation of nitric oxide hemoglobin an stability of the compound. Food. Res. 5 (1940), 593;

65. Walters, L.L., und A. McM. Taylor: Biochemical properties of pork muscle in relation to curing. Bericht Nr. 13 der 7. Tagung Europäischer Fleischforscher, Warschau, September 1961;

66. Watts, B.M.: Oxidative rancidity and discoloration in meat. Advances in Food Res. 5 (1954), 1;

67. Weber, H. H., und D. Nachmannsohn: Die Unabhängigkeit der Eiweißhydratation von der Eiweißionisation. Biochem. Zschr. 204 (1929), 215;

68. Weber, H. H., und H. Versmold: Nichtlösender Raum, Hydratationsraum und Bindung von Nichtelektrolyten in Eieralbuminlösungen. Biochem. Zschr. 234 (1931), 62;

69. Gesetz über die Verwendung salpetrigsaurer Salze im Lebensmittelverkehr (Nitritgesetz) vom 19. Juni 1934 (RGBl. I S. 513);

70. Verordnung über Fleisch und Fleischerzeugnisse (Fleisch-Verordnung) vom 19. Dezember 1959 (BGBl. I S. 726).

Am Ende meiner Arbeit danke ich Herrn Professor Dr. L. Kotter für die freundliche Überlassung des Themas und die kritische Durchsicht des Manuskripts.

Ebenso gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. G. Terplan für die jederzeit gewährte Unterstützung und das Interesse am Fortgang der Arbeit.

LEBENSLAUF

Am 21. April 1937 wurde ich, Helga Marianne Lehmann, als Tochter des Landwirts Kurt Lehmann und dessen Ehefrau Gertrud Lehmann geb. Steudtner in Zittau geboren.

Nach achtjähriger Grundschulzeit besuchte ich die Oberschule Zittau und legte 1955 die Reifeprüfung ab. Im Wintersemester 1956/57 begann ich das veterinärmedizinische Studium an der Freien Universität Berlin. Vom 6. Semester an studierte ich an der Ludwig-Maximilians-Universität München und bestand am 3. August 1961 die tierärztliche Prüfung. Am 6. Mai 1962 erhielt ich die Bestallung als Tierarzt.